

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192782
(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl. C08G 64/30

(21)Application number : 2001-392428 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP
(22)Date of filing : 25.12.2001 (72)Inventor : YATANI HIROSHI

(54) CONTINUOUS MANUFACTURING METHOD OF POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a continuous manufacturing method wherein a molecular weight variation of a polycarbonate obtained is less and the loss caused by production change is reduced as well as a certain polycarbonate is stably manufactured when simultaneously manufacturing a plurality of polycarbonates having different molecular weight and a different ratio of a hydroxyl group terminal.

SOLUTION: In the continuously manufacturing method of a polycarbonate by polymerization in a fusing state using at least two or more reactors from an aromatic dihydroxy compound and a diaryl carbonate, the continuously manufacturing method simultaneously for plural polycarbonates having different molecular weight comprises: process A for manufacturing a polycarbonate prepolymer; process B for controlling a ratio of a hydroxyl group terminal of the polycarbonate prepolymer; and process C for post-polymerization, wherein after the process A of one series, the plural processes C are connected through the singular or plural processes B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-192782

(P2003-192782A)

(48)公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(61)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 64/30

識別記号

F 1

C 0 8 G 64/30

テ-マ-ト(参考)

4 J 0 2 9

審査請求・未請求 請求項の数4 O.L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-302428(P2001-302428)

(22)出願日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目3番6号

(72)発明者 八谷 広志

岡山県倉敷市海灘3丁目13番1 旭化成株式会社内

ミターム(参考) 4J029 A009 A034 A051 B016 B018
B008 B008X C006 H005
K002 K006

(54)【発明の名称】 ポリカーボネートの連続製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、得られるポリカーボネートの分子量変動が少ない連続製造方法、及び分子量や水酸基末端比率の異なる複数のポリカーボネートを製造する際の切り替えロスを減少して且つ一定品質のポリカーボネートを安定的に同時に連続製造する方法を提供することを目的としている。

【解決手段】 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから少なくとも2基以上の反応器を用いて溶融状態で重合してポリカーボネートを連続的に製造する方法において、ポリカーボネートプレポリマー製造工程A、ポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率制御工程B、後重合工程のからなり。一連のA工程の後に単数もしくは複数のB工程を経て複数のC工程が接続されていることを特徴とする複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法を提供する。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから少なくとも2基以上の反応器を用いて溶媒状態で重合してポリカーボネートを連続的に製造する方法において、ポリカーボネートプレポリマー製造工程A、ポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率制御工程B、後重合工程Cからなり、一系列のA工程の後に単数もしくは複数のB工程を経て複数のC工程が接続されていることを特徴とする複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法。

〔請求項2〕 小酸基末端比率制御工程Bが、ポリカーボネートプレポリマーの分子量と水酸基末端比率を測定した後、その結果に基づき芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはジアリールカーボネートの量を添加することを特徴とする請求項1記載の複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法。

$$\frac{2 \times OH_p - 100}{Mn_p} = \frac{2 \times OH_{st} \times (1 - X_{st}) - 100}{Mn_{st} \times (1 - X_{st}) + Mn_p \times X_{st}} \quad (1)$$

〔数1〕

$$W_{st} = \frac{a \times X_{st} \times W_{st} \times Mn_p}{(1 - X_{st}) \times Mn_{st}} + \sum W_{st-1} \quad (2)$$

〔数2〕

$$\frac{2 \times (1 - OH_p) - 100}{Mn_p} = \frac{2 \times (1 - OH_{st}) \times (1 - X_{st}) - 100}{Mn_{st} \times (1 - X_{st}) + Mn_p \times X_{st}} \quad (3)$$

〔数3〕

$$W_{st} = \frac{a \times X_{st} \times W_{st} \times Mn_p}{(1 - X_{st}) \times Mn_{st}} + \sum W_{st-1} \quad (4)$$

(但し、式中、 OH_p はプレポリマーの目標水酸基末端比率(モル%)、 Mn_p はプレポリマーの目標数平均分子量、 OH_{st} はプレポリマーの実測水酸基末端比率、 Mn_{st} はプレポリマーの実測数平均分子量、 Mn_p は添加するジアリールカーボネートの分子量、 Mn_{st} は添加する芳香族ジヒドロキシ化合物の分子量、 X_{st} は時点1で添加するジアリールカーボネートのモル分率、 X_{st} は時点1で添加する芳香族ジヒドロキシ化合物のモル分率、 X_{st} は時点1で反応器を通過するプレポリマーの重量(g/hr)、 W_{st} は時点1で添加するジアリールカーボネートの重量(g/hr)、 W_{st-1} は時点1で添加する芳香族ジヒドロキシ化合物の重量(g/hr)である。 a は試行錯誤で求められる装置係数であり、0.9~1.0の範囲にある。)

〔請求項4〕 初期原料として用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの仕込みモル比が、変更されることなく複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に製造することを特徴とする請求項1~3項記載の複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕 ポリカーボネートの工業的連

続製造方法に関する。詳しくは、複数の分子量の異なるポリカーボネートを分子量変動が少なくて安定的に、且つプロセスが少なく効率的に製造する連続製造方法に関する。

〔請求項3〕 添加される芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはジアリールカーボネートが、下記式1、式2、式3及び式4から求められる芳香族ジヒドロキシ化合物の量 W_{st} もしくはジアリールカーボネートの量 W_{st} で添加されることを特徴とする請求項2記載の複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法。(但し、求めた W_{st} 及び W_{st} の内、正の値として算出された成分を添加する)。

〔数1〕

20

$$\frac{2 \times (1 - OH_p) - 100}{Mn_p} = \frac{2 \times (1 - OH_{st}) \times (1 - X_{st}) - 100}{Mn_{st} \times (1 - X_{st}) + Mn_p \times X_{st}} \quad (3)$$

〔0002〕 続製造方法に関する。詳しくは、複数の分子量の異なるポリカーボネートを分子量変動が少なくて安定的に、且つプロセスが少なく効率的に製造する連続製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックスとして、多くの分野において幅広く用いられ、その重要性が増している。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の重合法の研究が行われている。その中で、有機溶媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブロパン(以下、ビスフェノールAという)のアルカリ水溶液とホスゲンを反応させる界面重合法は公知である。この方法で用いる有機溶媒はハロゲン系有機溶媒であり、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどが用いられるが、特に塩化メチレンが主に用いられる。しかしながら、この方法では得られるポリマーから該有機溶媒を完全に除去することが難しく、残留在有機溶媒由来のハロゲンによる金属錯体や着色などが起こり、最終用途に好ましくない影響を与える。

〔0003〕 また、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートをから、芳香族ポリカーボネートを

50

製造する方法が研究されている。例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを溶融状態でエステル交換反応によってフェノールを脱離してポリカーボネートを製造する方法が、いわゆるエステル交換法あるいは溶融法として知られている。その際、反応中のポリカーボネートプレポリマーの分子量によって溶融粘度が大きく異なることや、分子量が大きくなるほどフェノールの脱離促進のために高温、高真空中で反応することが必要となることなどから、工業的には複数の反応器を直列に接続して段階的に温度や減圧度を変えて製造されている。例えば、特開平2-153923号公報では、槽型反応器を3基と遠心薄膜型蒸発反応器及び横型攪拌反応器の合計5基の反応器を直列に接続してポリカーボネートを製造している。

【0004】しかしながら、エステル交換法によるポリカーボネートの製造は、このように多段に分けて反応を制御しても、界面連絡法による製造と比較して、反応の制御が困難であり、製造されるポリカーボネートの分子量を安定して制御できない等の欠点があった。その為、ポリカーボネートの分子量を安定して制御して製造する方法が検討されている。例えば、特開平6-65366号公報では、最終反応器出口に粘度計を設け、粘度測定結果を最終反応器の反応条件にフィードバックして反応を制御する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、変動の大きいポリカーボネートプレポリマー段階での反応系を完全に制御することは困難であり、該プレポリマーの品質変動によって、得られるポリカーボネートの分子量が大きく変動して安定に制御できなかった。特開平8-113637号公報では、ポリカーボネートプレポリマー製造時に生成するフェノール類の量を連続的に測定することで、安定に製造する方法を提案している。しかしながら、この方法においても得られるポリカーボネートの分子量を安定に制御することはできなかった。その為、得られるポリカーボネートの分子量を安定に制御する方法の出現が望まれていた。

【0005】また、工業的にポリカーボネートを製造する場合、多くの経済を製造することが要求されるので、分子量や水酸基末端比率の異なる複数のポリカーボネートを製造する必要がある。その為、出発原料の芳香族ジヒドロキシ化合物とシアリールカーボネートの仕込みモル比を調整して、反応器の温度や減圧度を変更することが一般的になされている。しかしながら、エステル交換法でのポリカーボネートの工業的な製造方法は、先述のように、複数の反応器が直列に接続された製造工程でなされることがから、出発原料の仕込みモル比や反応条件を変更しても、最終反応器に到達するまでに多くの時間が掛かることがから、目的のポリカーボネートを得るまでに、多くの切り替えロスが生じるという問題点があつた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、得られるポリカーボネートの分子量変動が少ない連続製造方法、及び分子量や水酸基末端比率の異なる複数のポリカーボネートを製造する際の切り替えロスを減少して且つ一定品質のポリカーボネートを安定的に同時に連続製造する方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するためにポリカーボネートの連続長期製造を実施してプレポリマーと最終的に得られるポリカーボネートとの関連性について継続研究を重ねてきた。その結果、得られるポリカーボネートの分子量変動の原因が、これまで全く着目されていなかったポリカーボネートプレポリマーの末端比率の変動にあるという驚くべき事実を見い出した。本発明者等は、係る知見に基づき、更に研究を重ね、プレポリマーの水酸基末端比率を制御することで上記課題が解決できこと、更に、直列に設置された複数の後重合工程と組み合わせることで、分子量や水酸基末端の異なる複数のポリカーボネートを同時に安定製造できることを見い出し本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、

(1) 芳香族ジヒドロキシ化合物とシアリールカーボネートとから少なくとも2基以上の反応器を用いて溶融状態で重合してポリカーボネートを連続的に製造する方法において、ポリカーボネートプレポリマー製造工程A、ポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率制御工程B、後重合工程Cからなり、一連のA工程の後に単独もしくは複数のB工程を経て複数のC工程が接続されていることを特徴とする複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法。

【0009】(2) 水酸基末端比率制御工程Bが、ポリカーボネートプレポリマーの分子量と水酸基末端比率を測定した後、その結果に基づき芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはシアリールカーボネートを添加して反応させるとして、該水酸基末端比率を制御することを特徴とする上記(1)記載の複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法。

(3) 添加される芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはシアリールカーボネートが、下記式1、式2、式3及び式4から求められる芳香族ジヒドロキシ化合物の量もしくはシアリールカーボネートの量の1%の添加されることを特徴とする上記(2)記載の複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法(但し、求めた値(及び式1)の内、正の値として算出された成分を添加する)。

【0010】

【数1】

$$\frac{2 \times OH_s - 100}{Mn_s} = \frac{2 \times OH_s \times (1 - X_{H_s}) - 100}{Mn_s \times (1 - X_{H_s}) + Mn_s \times X_{H_s}} \quad (1)$$

【0011】

* * 【数6】

$$W_{H_s} = \frac{a \times X_{H_s} \times W_{H_s} \times Mn_s}{(1 - X_{H_s}) \times Mn_{H_s}} + \sum W_{H_s \text{ 0-1}} \quad (2)$$

【0012】

* * 【数7】

$$\frac{2 \times (1 - OH_s) - 100}{Mn_s} = \frac{2 \times (1 - OH_s) \times (1 - X_{H_s}) - 100}{Mn_s \times (1 - X_{H_s}) + Mn_s \times X_{H_s}} \quad (3)$$

【0013】

★ ★ 【数8】

$$W_{H_s} = \frac{a \times X_{H_s} \times W_{H_s} \times Mn_s}{(1 - X_{H_s}) \times Mn_{H_s}} + \sum W_{H_s \text{ 0-1}} \quad (4)$$

【0014】(但し、式中、OH_sはプレポリマーの目標水酸基末端比率(モル%)、Mn_sはプレポリマーの目標数均分子量、OH₀はプレポリマーの実測水酸基末端比率、Mn₀はプレポリマーの実測数平均分子量、Mn_aは添加するジアリールカーボネートの分子量、W_aは添加する芳香族ジヒドロキシ化合物の分子量、X_aは時点1で添加するジアリールカーボネートのモル分率、X₀は時点1で添加する芳香族ジヒドロキシ化合物のモル分率、W₀は時点1で反応器を通過するプレポリマーの重量(g/hr)、W_aは時点1で添加するジアリールカーボネートの重量(g/hr)、W₀は時点1で添加する芳香族ジヒドロキシ化合物の重量(g/hr)である。aは試行錯誤で求められる装置係数であり、0.5~1.0の範囲にある。)

(4) 初期原料として用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの仕込みモル比が、変更されることなく複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に製造することを特徴とする上記(1)~(3)項記載の複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法を提供するものである。

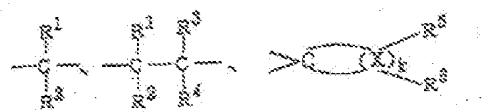
【0015】以下に本発明について詳細に説明する。本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、HO-A_{r1}-A_{r2}-OHで示される化合物である(式中、A_{r1}は2種の芳香族基を表す。)。芳香族基A_{r1}は、例えば好ましくは-A_{r1}-アーチー-A_{r1}-で示される2種の芳香族基である(式中、A_{r1}及びA_{r2}は、各々独立にそれぞれ炭素数5~7を有する2種の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1~30を有する2種のアルカル基を表す。)。

【0016】2種の芳香族基A_{r1}、A_{r2}において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、エトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成炭素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。2種の芳香族基A_{r1}、A_{r2}は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のビリジレンなどの基を表す。ここで置換基は前述のとおりである。2種のアルカル基Yは、例えば、下記化1で示される有機基である。

【0017】

【化1】

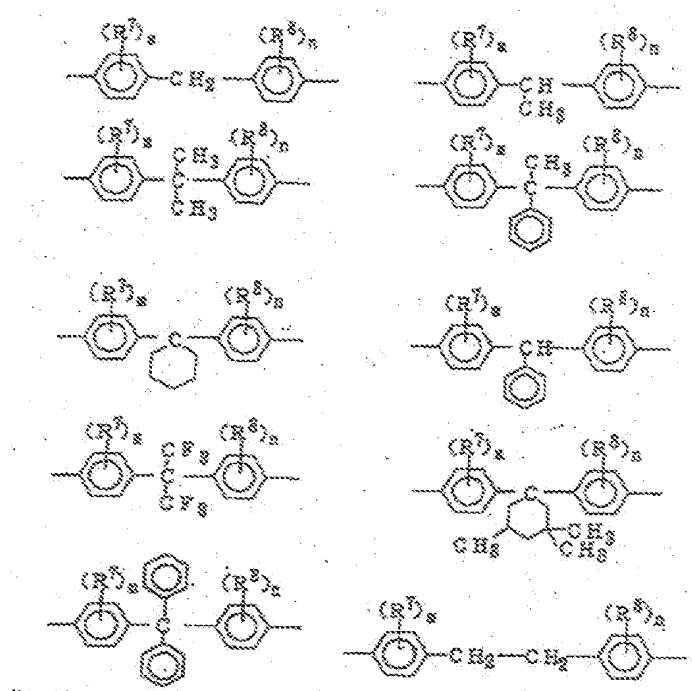


【0018】(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、各々独立に水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、環構成炭素数5~10のシクロアルキル基、環構成炭素数5~10の炭素環式芳香族基、炭素数6~10の炭素環式アルキル基を表す。Yは3~11の整数を表し、R⁵およびR⁶は、各又について個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数1~10のアルキル基を表し、Xは炭素を表す。また、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、エトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような2種の芳香族基A_{r1}としては、例えば、下記化2で示されるものが挙げられる。

【0019】

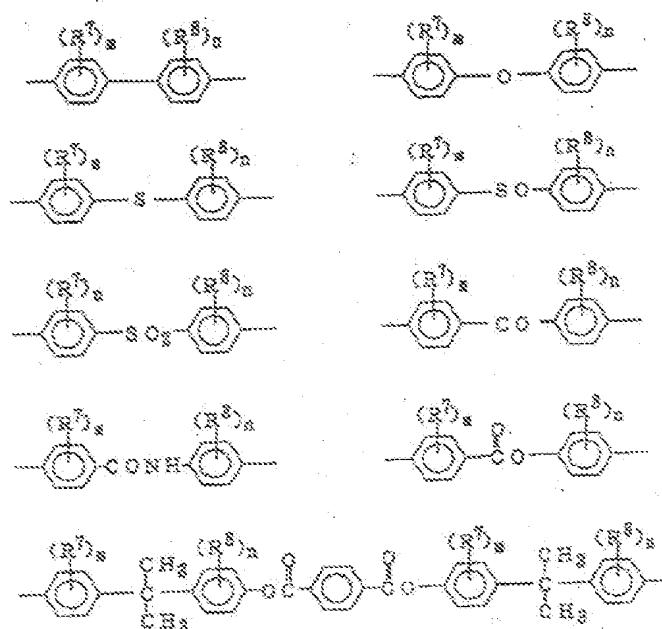
【化2】



〔図5〕(7)～(8)の構造式

〔0020〕(式中、R¹、R²、R³は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルゴキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、mおよびnは1～4の整数で、mが2～4の場合には各R¹はそれそれ同一でも異なるものであってもよいし、nが2～4の場合には各R²はそれそれ同一でも異なるものであってもよい。)

さらに、2種の芳香族基A₁は、—A₁Ar¹—Z—A₁Ar¹—を30



〔0022〕(式中、R¹、R²、mおよびnは、前述の 50 とおりである。)

で示されるものであってもよい。(式中、Ar¹、Ar²は前述の通りで、Zは単結合又は—O—、—COO—、—S—、—SO₂—、—SO—、—COO—、—CON(R¹)—などの2価の基を表す。ただし、R¹は前述のとおりである。)このような2価の芳香族基A₁としては、例えば、下記化3で示されるものが挙げられる。

〔0021〕

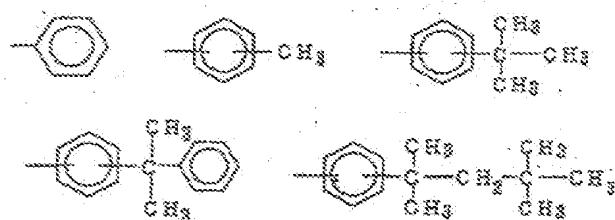
〔化3〕

さらに、2種の芳香族基A¹の具体例としては、置換または非置換のフェニレン、環換または非置換のナフチレン、置換または非置換のビリジレン等が挙げられる。ここでの置換基は前述のとおりである。本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的＊

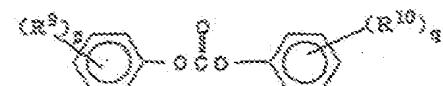


【0024】(式中、A¹、A²はそれぞれ1種の芳香族基を表す。)

A¹及びA²は、1種の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、このA¹、A²において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。A¹※



【0026】ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化6で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げる事ができる。★



【0028】(式中、R¹及びR²は、各々独立に水素原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環換炭素数5～10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、p及びqは1～5の整数で、pが2以上の場合には、各R¹はそれぞれ異なるものであっても良いし、qが2以上の場合には、各R²は、それぞれ異なるものであっても良い。)

このジフェニルカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジエトキシカルボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートである非置換のジフェニルカーボネートが好適である。

【0029】これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネ-

＊な例としてはビスフェノールAが挙げられる。本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記化4で表される。

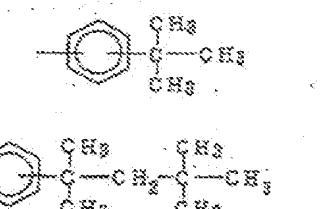
【0023】

【化4】

10※¹とA¹※²は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。1種の芳香族基A¹及びA²の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ビリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましいA¹及びA²としては、それぞれ例えば、下記化5などが挙げられる。

【0025】

【化5】



★【0027】

【化6】

トとの使用割合(仕込み比率)は、目標とするポリカーボネートの分子量や末端基比率、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類、兼合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートが芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.9～2.0モル、好ましくは0.95～2.0モル、より好ましくは0.98～1.0モルの割合で用いられる。製造するポリカーボネートの目標分子量や水酸基末端比率によって、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの仕込み比率を変更する方法が一般的に用いられている。しかしながら、仕込み比率を変更した場合には、最終的に目標とする分子量や水酸基末端比率を有するポリカーボネートが得られるまでに、多くの切り替えロスを伴うことから好ましくない。本発明においては、製造するポリカーボネートの目標分子量や水酸基末端比率が変更になっても、両者の仕込み比率を変更せずに一定のままでポリカーボネートを製造する

ことが好ましい。

【0030】絡酸重締合反応は、触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、LiO-Ar-OLi、NaO-Ar-ONa (Arはアリール基)などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの無鉄化合物類；酢酸ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリフェニル、(R¹R²R³)₂B(R⁴R⁵R⁶)で表されるアンモニウムボレート類、(R¹R²R³R⁴)PB(R⁵R⁶R⁷R⁸)で表されるホスホニウムボレート類 (R¹、R²、R³、R⁴は前記化1の説明通りである。)などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルエチルエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルズズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリプトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、堿基性炭酸鉛、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酢酸アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酢化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酢化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

【0031】触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だ

けで用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物100重量部に対して、通常10⁻¹～1重量部、好ましくは10⁻²～10⁻¹重量部の範囲で選ばれる。本発明の方法は、ポリカーボネートブレボリマー製造工程A、ポリカーボネートブレボリマーの本體基末端比率制御工程B及び後重合工程Cからなる製造方法であり、一連のA工程に対して複数のB工程及び／もしくは複数のC工程からなることを特徴としている。各工程の反応器としては、ポリカーボネートの反応器として広く使用されているものが使用でき、例えば、搅拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二輪搅拌反応器、二輪槽型搅拌反応器、翻れ盤式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等が用いられる。これらの反応器の材質は特に規定されないが、鉄を20%以上含む材質が好ましく、特にSUS304、SUS316、SUS316Lが好ましく用いられる。

【0032】ポリカーボネートブレボリマー製造工程Aは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート等の原材料の計量・供給工程、これらを溶解する原料溶解槽及び反応器とからなり。原料溶解槽及び／もしくは反応器の後にフィルターを設置しても良い。原料溶解槽はバッチ式で行ってもよく、連続で実施してもよいが、前者が好ましい。その際、複数の原料溶解槽を並列用いて切り替えるながら使用することが好ましい。反応器は単独でも良く、複数の反応器を直列に連結してもよい。これら原料溶解槽及び反応器としては、前者の内、特に搅拌槽型反応器が好ましく用いられる。

【0033】原料の芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートは、計量後、原料溶解混合槽に移送されるが、芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートは、予め窒素等の不活性ガスを用いて真空置換しておくことがこのましい。また、芳香族ジヒドロキシ化合物及びジアリールカーボネートのどちらか一方を、もしくは両方を酸素が除去された溶融状態で原料溶解混合槽に移送する方法も好ましい。特に芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはジアリールカーボネートの製造工場が隣接する場合、配管等で接続して直接受原料溶解混合槽に移送することが好ましい。原料溶解槽の温度は115～220°Cであるが、好ましくは120～210°C、さらに好ましくは140～190°Cの範囲にある。該原料溶解混合槽では、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを単に溶解混合するだけでなく、エスセル交換反応を進行させてもよい。反応率としては0～5%の範囲で調整し、好ましくは3.0～9.2%。特に好ましくは5.0～9.0%の範囲で調整した後、後工程、例えば貯槽や反応槽に移送することが好ましい。

【0034】ポリカーボネートブレボリマー製造工程A

での反応温度は、通常100～350°C、好ましくは150～290°Cの温度の範囲で選ばれる。好ましくは180～270°C、特に好ましくは200～250°Cの範囲にある。得られるポリカーボネートプレポリマーの数平均分子量は1500～7500の範囲にある。好ましい数平均分子量の範囲としては1800～6000、より好ましくは2000～5000の範囲にある。反応の進行にともなって、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに溶解させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、重合初期には10mmHg～常圧の範囲にある。

【0035】ポリカーボネートプレポリマー製造工程Aで製造されたプレポリマーは、ポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率制御工程Bへ送られる。工程Bは、ポリカーボネートプレポリマーの分子量と水酸基末端比率を測定し、芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはジアリールカーボネートを添加して反応させることで、該水酸基末端比率を制御する工程である。工程Bは一連でも良いし、複数の系列であっても良い。分子量と水酸基末端比率との関係が全く異なる複数の水酸基末端比率を有するポリカーボネートを同時に連続製造する場合には、対応した複数の系列表が必要である。工程Bでの反応器は一連あたり1～2基であり、添加される芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはジアリールカーボネートとの反応を充分に行わせるために、攪拌槽型反応器が好ましく用いられる。反応温度は、通常100～350°C、好ましくは150～290°Cの温度の範囲で選ばれる。好ましくは180～270°C、特に好ましくは200～250°Cの範囲にある。好ましい反応圧力は10mmHg～常圧の範囲にある。

【0036】本発明において、ポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率は、一般に1～15モル%の範囲にあり、この範囲の目標水酸基末端比率に制御される。ポリマーアロイ等の目的で水酸基末端比率が10モル%

$$\text{水酸基末端比率} = \frac{(\text{A}) \text{ のモル数}}{(\text{A}) \text{ のモル数} + (\text{B}) \text{ のモル数}} \times 100 \quad (6)$$

【0040】例えば、出発原料としてビスフェノールA及びジフェニルカーボネートを用いた場合には、ビスフェノールAの水酸基末端(A)とフェニル末端(B)のモル数とから水酸基末端比率が求められる。本発明においては、ポリカーボネートプレポリマーの目標水酸基末端比率に制御するために、該プレポリマーにジアリールカーボネートもしくは芳香族ジヒドロキシ化合物を添加して反応させる。プレポリマーの水酸基末端比

*以上のポリカーボネートを製造する場合には、プレポリマー一段階での目標水酸基末端比率が10～95モル%である。光学用途や一般射出成形、押出成形用に適した水酸基末端比率が50%以下のポリカーボネートを製造する場合には、プレポリマー一段階での目標水酸基末端比率が5～50モル%である。後者の場合、ポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率を5～50モル%の範囲に設定することが好ましい。特に20～48モル%が好ましい。

10 【0037】反応器から抜き出されたポリカーボネートプレポリマーの分子量は、例えば、溶融粘度、GPC、溶融粘度等によって測定することができる。一般に溶融粘度法は、簡便で迅速に分子量の測定ができるが、得られる分子量が粘度平均分子量であるので、予め数平均分子量と粘度平均分子量との相関を求めておくことが必要である。また、溶融粘度法では、例えば配管やサンプリング口に粘度計を設置することで連続的且つ自動的に測定できる。その際、溶融粘度と数平均分子量の相関を求めておくことが必要である。測定頻度は、高くするほど得られるポリカーボネートの分子量変動が小さくなり好ましいが、分子量の測定方法によっても制約を受ける。一般的には、数秒～6時間の間隔にある。

【0038】反応器から抜き出されたポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率は、例えば、NMR、IR、比色(チタン法)、液体クロマトグラフィー等によって測定できる。これらの中でNMR法及び液体クロマトグラフィーが迅速であり精度も高く好ましい。測定頻度は、高くするほど得られるポリカーボネートの水酸基末端比率変動が小さくなり好ましいが、水酸基末端比率の測定方法によっても制約を受ける。一般的には、数秒～6時間の間隔にある。本発明の製造方法において、ポリカーボネートの末端は、出発原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する水酸基末端(A)、出発原料のジアリールカーボネートに由来するアリール基末端(B)がある。水酸基末端比率(モル%)は、下記式5で求められる。

【0039】

【数5】

率を制御するために添加される芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートとしては、出発原料として用いた芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはジアリールカーボネートと同一の物を用いることが好ましい。しかし、他の芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートや、側末端にアリールカーボネート末端を有するポリカーボネートポリマーやオリゴマー、側末端に水酸基末端を有するポリカーボネートポリマーやオリゴマー

を使用することもできる。また、これらの添加は連続的に行われるため、添加方法としてはポンプを用いることが好ましく、特にプレポリマーの液中に供給することが好ましい。これら化合物は固体状態でも添加することができるが、ポンプを用いて溶融状態もしくは反応に影響を及ぼさない溶剤に溶解して添加することが好ましい。また、添加された芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートは該反応器内でプレポリマーと反応することが必要である。その為、該反応器内のプレポリマーの滞留時間は10分以上あることが好ましく、特に30分以上あることが好ましい。

【0041】水酸基比率を制御するために添加されるジアリールカーボネートもしくは芳香族ジヒドロキシ化合物 w_{st}

$$\frac{2 \times OH_2 - 100}{Mn_2} = \frac{2 \times OH_{st} \times (1 - X_{st}) - 100}{Mn_{st} \times (1 - X_{st}) + Mn_2 \times X_{st}} \quad (1)$$

【0043】

* * * [数11]

$$W_{st} = \frac{a \times X_{st} \times W_{st} \times Mn_2}{(1 - X_{st}) \times Mn_{st}} + \sum W_{st-1} \quad (2)$$

【0044】

* * [数12]

$$\frac{2 \times (1 - OH_2) - 100}{Mn_2} = \frac{2 \times (1 - OH_{st}) \times (1 - X_{st}) - 100}{Mn_{st} \times (1 - X_{st}) + Mn_2 \times X_{st}} \quad (3)$$

【0045】

* * [数13]

$$W_{st} = \frac{a \times X_{st} \times W_{st} \times Mn_2}{(1 - X_{st}) \times Mn_{st}} + \sum W_{st-1} \quad (4)$$

【0046】

◆ ◆ [数14]

$$W_{st} = \frac{a \times X_{st} \times W_{st} \times Mn_2}{(1 - X_{st}) \times Mn_{st}} - \frac{Mn_2 \times \sum W_{st-1}}{Mn_2} \quad (5)$$

【0047】

* 30 * [数15]

$$W_{st} = \frac{a \times X_{st} \times W_{st} \times Mn_2}{(1 - X_{st}) \times Mn_{st}} - \frac{Mn_2 \times \sum W_{st-1}}{M_{st}} \quad (7)$$

【0048】式中、 OH_2 はプレポリマーの目標水酸基末端比率(モル%)、 Mn_2 はプレポリマーの目標数平均分子量、 OH_{st} はプレポリマーの実測水酸基末端比率、 Mn_{st} はプレポリマーの実測数平均分子量、 w_{st} は添加するジアリールカーボネートの分子量、 Mn_2 は添加する芳香族ジヒドロキシ化合物の分子量、 X_{st} は時点 t で添加するジアリールカーボネートのモル分率、 X_{st} は時点 t で反応器を通過するプレポリマーの重量(g/hr)、 w_{st} は時点 t で添加するジアリールカーボネートの重量(g/hr)、 w_{st} は時点 t で添加する芳香族ジヒドロキシ化合物の重量(g/hr)である。 w_{st} は試行錯誤で求められる係数であり、0.7~1.0%の範囲にある。

【0049】具体的に例を挙げて上記を説明する。芳香族ジヒドロキシ化合物としてのビスフェノールAとジアリールカーボネートとしてのジフェニルカーボネートから構成の反応器を用いてポリカーボネートを製造する際

* 物の添加量は、下記式1及び式2とからジアリールカーボネートの量 w_{st} が、下記式3及び式4から芳香族ジヒドロキシ化合物の量 w_{st} が求められる。その際、求めた w_{st} 及び Mn_2 の内、正の値として算出された成分を添加する。但し、連続してジアリールカーボネートもしくは芳香族ジヒドロキシ化合物を添加して水酸基末端比率を制御している場合には、添加成分がジアリールカーボネートから芳香族ジヒドロキシ化合物へ、もしくは芳香族ジヒドロキシ化合物からジアリールカーボネートへ変更になる場合には、それぞれ下記式6、下記式7式から算出される添加量を添加する。

【0042】

[数10]

* * * [数11]

* * [数12]

* * [数13]

◆ ◆ [数14]

* 30 * [数15]

* 30 * [数16]

* 30 * [数17]

* 30 * [数18]

* 30 * [数19]

* 30 * [数20]

* 30 * [数21]

* 30 * [数22]

* 30 * [数23]

* 30 * [数24]

* 30 * [数25]

* 30 * [数26]

* 30 * [数27]

* 30 * [数28]

* 30 * [数29]

* 30 * [数30]

* 30 * [数31]

* 30 * [数32]

* 30 * [数33]

* 30 * [数34]

* 30 * [数35]

* 30 * [数36]

* 30 * [数37]

* 30 * [数38]

* 30 * [数39]

* 30 * [数40]

* 30 * [数41]

* 30 * [数42]

* 30 * [数43]

* 30 * [数44]

* 30 * [数45]

* 30 * [数46]

* 30 * [数47]

* 30 * [数48]

* 30 * [数49]

* 30 * [数50]

* 30 * [数51]

* 30 * [数52]

* 30 * [数53]

* 30 * [数54]

* 30 * [数55]

* 30 * [数56]

* 30 * [数57]

* 30 * [数58]

* 30 * [数59]

* 30 * [数60]

* 30 * [数61]

* 30 * [数62]

* 30 * [数63]

* 30 * [数64]

* 30 * [数65]

* 30 * [数66]

* 30 * [数67]

* 30 * [数68]

* 30 * [数69]

* 30 * [数70]

* 30 * [数71]

* 30 * [数72]

* 30 * [数73]

* 30 * [数74]

* 30 * [数75]

* 30 * [数76]

* 30 * [数77]

* 30 * [数78]

* 30 * [数79]

* 30 * [数80]

* 30 * [数81]

* 30 * [数82]

* 30 * [数83]

* 30 * [数84]

* 30 * [数85]

* 30 * [数86]

* 30 * [数87]

* 30 * [数88]

* 30 * [数89]

* 30 * [数90]

* 30 * [数91]

* 30 * [数92]

* 30 * [数93]

* 30 * [数94]

* 30 * [数95]

* 30 * [数96]

* 30 * [数97]

* 30 * [数98]

* 30 * [数99]

* 30 * [数100]

* 30 * [数101]

* 30 * [数102]

* 30 * [数103]

* 30 * [数104]

* 30 * [数105]

* 30 * [数106]

* 30 * [数107]

* 30 * [数108]

* 30 * [数109]

* 30 * [数110]

* 30 * [数111]

* 30 * [数112]

* 30 * [数113]

* 30 * [数114]

* 30 * [数115]

* 30 * [数116]

* 30 * [数117]

* 30 * [数118]

* 30 * [数119]

* 30 * [数120]

* 30 * [数121]

* 30 * [数122]

* 30 * [数123]

* 30 * [数124]

* 30 * [数125]

* 30 * [数126]

* 30 * [数127]

* 30 * [数128]

* 30 * [数129]

* 30 * [数130]

* 30 * [数131]

* 30 * [数132]

* 30 * [数133]

* 30 * [数134]

* 30 * [数135]

* 30 * [数136]

* 30 * [数137]

* 30 * [数138]

* 30 * [数139]

* 30 * [数140]

* 30 * [数141]

* 30 * [数142]

* 30 * [数143]

* 30 * [数144]

* 30 * [数145]

* 30 * [数146]

* 30 * [数147]

* 30 * [数148]

* 30 * [数149]

* 30 * [数150]

* 30 * [数151]

* 30 * [数152]

* 30 * [数153]

* 30 * [数154]

* 30 * [数155]

* 30 * [数156]

* 30 * [数157]

* 30 * [数158]

* 30 * [数159]

* 30 * [数160]

* 30 * [数161]

* 30 * [数162]

* 30 * [数163]

* 30 * [数164]

* 30 * [数165]

* 30 * [数166]

* 30 * [数167]

* 30 * [数168]

* 30 * [数169]

* 30 * [数170]

* 30 * [数171]

* 30 * [数172]

* 30 * [数173]

* 30 * [数174]

* 30 * [数175]

* 30 * [数176]

* 30 * [数177]

* 30 * [数178]

* 30 * [数179]

* 30 * [数180]

* 30 * [数181]

* 30 * [数182]

* 30 * [数183]

* 30 * [数184]

* 30 * [数185]

* 30 * [数186]

* 30 * [数187]

* 30 * [数188]

* 30 * [数189]

* 30 * [数190]

* 30 * [数191]

* 30 * [数192]

* 30 * [数193]

* 30 * [数194]

* 30 * [数195]

* 30 * [数196]

* 30 * [数197]

* 30 * [数198]

* 30 * [数199]

* 30 * [数200]

* 30 * [数201]

* 30 * [数202]

* 30 * [数203]

* 30 * [数204]

* 30 * [数205]

* 30 * [数206]

* 30 * [数207]

* 30 * [数208]

* 30 * [数209]

* 30 * [数210]

* 30 * [数211]

* 30 * [数212]

* 30 * [数213]

* 30 * [数214]

* 30 * [数215]

* 30 * [数216]

* 30 * [数217]

* 30 * [数21

ーポネートプレポリマーの水酸基末端比率との差を±1.0%に制御することが好ましい。更に好ましくは±7%の範囲にあり、特に好ましくは±4%の範囲にある。上記範囲よりも大きい場合には、得られるポリカーポネートの分子量変動幅が増大しやすい傾向にある。プレポリマーの水酸基末端比率測定値-目標水酸基末端比率)

$$D = \frac{\text{水酸基末端比率測定値} - \text{目標水酸基末端比率}}{\text{目標水酸基末端比率}} \times 100$$

* マーの水酸基末端比率測定値と目標水酸基末端比率との差(D)は、下記式8で定義される。

【0051】

【数16】

【0052】エスチル交換反応によるポリカーポネートの製造は、芳香族モノヒドロキシ化合物を脱離しながら反応が進行するので、分子量が増加するにつれて水酸基末端比率は減少もしくは増加する。その為、ポリカーポネートプレポリマーの目標水酸基末端比率は、目標とするプレポリマーの分子量を基準とする水酸基末端比率となる。プレポリマーの分子量が目標水酸基末端比率の基準分子量から大きくずれていれば、上記式8に代入する水酸基末端比率測定値は分子量補正が必要である。補正は、予め分子量と水酸基末端比率との相関を求めておくことで可能である。また、触媒の種類や量、反応温度、減圧度、装置の大きさや種類等の製造条件によっても、分子量と水酸基末端比率との相関及び目標水酸基末端比率は異なるものとなる。その為、若干の試行錯誤後に経験則によって、相関を求めると共に、目標とする水酸基末端比率は決定される。

【0053】上記のようにして水酸基末端比率が制御された工程Bのポリカーポネートプレポリマーは、次工程の後重合工程Cへ送られる。本発明では、一系のA工程に対して、C工程は複数ある。一系のB工程に対しては複数のC工程があっても良いし、複数のB工程に対して同数もしくはそれ以上のC工程があってもよい。また、C工程の内、途中から反応器が並列にある場合、C工程は複数と見なし、最終反応器の系列の数だけ系列があるものとする。

【0054】C工程で用いられる前述の反応器が全て使用できるが、本工程では溶融粘度が高く、フォノールの脱離が遅延となるため、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸機型攪拌反応器、織れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等を組み合わせて使用することが好ましい。特に最終反応器には、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器を用いることが好ましい。反応温度は、通常100℃～350℃にあり、好ましくは200～320℃の温度の範囲で選ばれる。より好ましくは230～300℃、特に好ましくは210～280℃の範囲にある。反応圧力は1.0 atm以下、好ましくは0.5 atm以下、より好ましくは2.0 atm以下である。特に最終重合器においては2 atm以下が好ましい。本発明の

方法で得られる芳香族ポリカーポネートの数平均分子量は、通常5,000～10,000の範囲であり、好ましくは5,000～30,000の範囲である。

【0055】本発明においては、最終反応器出ロ以降で該ポリカーポネートの溶融粘度を測定して、最終反応器の減圧度を制御することが好ましい。溶融粘度の測定は、通常使用されているオンライン型の自動粘度計や自動M/T計を用いて連続的に測定することが好ましい。分子量と溶融粘度との間には相関関係があることから、予めこの相関関係を求めておけば、溶融粘度はオンラインで測定できるので分子量を測定するよりも最終反応器の制御には適している。また、溶融粘度の測定誤差や過剰制御の影響を低下させるために、3～10測定値の平均値を用いて、最終反応器の減圧度を制御することが好ましい。最終反応器の減圧度制御は、減圧度と溶融粘度との関係を予め数式化しておき、該数式がプログラムされたコンピュータを用いることで、連続的に自動制御することが好ましい。溶融粘度を測定する側面は、最終反応器出ロ以降であればよいが、反応器出ロに近い場所に設置することが測定と制御との間に時間的遅れが少くなり好ましい。

【0056】本発明においては、複数のC工程から異なる分子量のポリカーポネートが製造されるが、そのままそれそれ単独にペレット化しても良いし、混合して分子量や分子量分布の異なるPCを製造してもよい。また、安定剤、酸化防止剤、染料、紫外線吸収剤、難燃剤等の添加剤や、ガラス繊維、フィラーとの複合化剤等を含むポリカーポネート組成物を製造する場合には、各の工程の最終反応器から溶融状態のままで押出機やスタティックミキサー等にポリカーポネートを供給して、前述の添加剤等を添加・溶融混練してペレット化することが好ましい。また、光学材料用ポリカーポネートを製造する場合には、得られたポリカーポネートの塵物を低減させるためにポリマーフィルターを設置することも好ましく行われる。

【0057】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

（1）数平均分子量（以下、M_nと略す）の測定
数平均分子量（以下、M_nと略す）は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて行った。

テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求めた。

$$M_{pc} = 0.3591 M_{ps}^{1.233}$$

(M_{pc} はポリカーボネートの分子量、 M_{ps} はポリスチレンの分子量)

(2) 水酸基末端比率の測定

ポリカーボネートプレポリマー0.3kgを5mlの塩水素置換クロロホルムに溶解し、23°Cで1H-NMR(バルカーリ社製EX-400)を用いて末端基を測定した。水酸基末端比率(モル%)は全末端数に対する水酸基の割合により計算した。

【0058】

【実施例1】図1に示すようなプロセスで、分子量と水酸基末端比率の異なる2種類のポリカーボネート(数平均分子量10600/水酸基末端比率30モル%のポリカーボネートと、数平均分子量12600/水酸基末端比率17モル%)を同時に連続製造した。原料溶解混合槽3a、3bはバッヂ的に交互に運転し、貯槽10以降は連続的に運転した。原料溶解混合槽3a、3b及び攪拌槽型混合器17、26a、26bは、いずれも攪拌翼を備えており、接液部の材質はSUS316Lである。貯槽10の接液部の材質もSUS316Lである。横型二軸攪拌型重合器35a、35bは、L/D=6で回転直径140mmの二軸の攪拌羽根を有しており、接液部の材質はSUS316Lである。ワイヤ付多孔板型重合器42a、42bは、孔径5mmの孔を50個有する多孔板43a、43bを備えており、接液部の材質はSUS316Lである。孔の中心から距離1mm径のSUS316L製ワイヤ44a、44bを重合器下部の液面まで垂らしており、落下する高さは8cmである。各溶解混合槽及び重合器間をつなぐ移送配管7a、7b、13、15、24、33a、33b、40a、40b、50a、50bの接液部の材質はいずれもSUS316Lである。各混合槽、重合器、貯槽及び全ての移送配管の接液部は重合に先立ちフェノールで150°Cで洗浄されている。攪拌槽型第1重合器17までがポリカーボネートプレポリマー製造工程A、攪拌槽型第2重合器26a、26bがポリカーボネートプレポリマーの水酸基末端比率測定工程B、横型二軸攪拌型重合器35a、35b以降が後工程に相当する。

【0059】原料溶解混合槽3a、3bは、反応温度180°C、反応圧力常圧、シール電素(酸素濃度0.5ppm)ガス流量1リットル/heureの条件である。原料溶解混合槽3aに、5.0mmHgで真空窒素置換をうけたビスフェノールA粉体とジフェニルカーボネート粉体(対ビスフェノールAモル比1、1.0)を8リットルと、水酸化ナトリウム7mmを仕込み2、5時間溶解混合し、溶解混合物を全量、移送配管7aから移送貯槽10に移送した。溶解混合物はオステル交換反応が進行して

おり、ビスフェノールAの反応率は70%であった。同様に原料溶解混合槽3bで同様に原料を溶解混合し、貯槽10の溶融ポリマーがなくなる前に貯槽10に移送した。原料溶解混合槽3a、3bは交互に溶解混合及び移送を繰り返した。貯槽10は、常圧、180°Cで保たれている。貯槽10に移送された溶融ポリマーは、20kg/hで連続に攪拌槽型第1重合器17に供給した。【0060】攪拌槽型第1重合器17は、反応温度235°C、反応圧力9.8mmHgの条件であり、溶融ポリマーの液容量が40リットルに達したら、液容量40リットルを一定に保つように攪拌槽型第2重合器26a、26bに数平均分子量8500の溶融ポリマーを等量連続的に供給した。攪拌槽型第2重合器26a、26bは、反応温度252°C、反応圧力6mmHgの条件であり、溶融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように機型二軸攪拌槽型重合器35a、35bに溶融ポリマーを連続供給した。攪拌槽型第2重合器の出口付近のサンプリング口52a、52b及び自動粘度計53a、53bでモニタリングしたプレポリマーの水酸基末端比率は4.3%、数平均分子量は2550であった。攪拌槽型第2重合器26aで製造されるポリカーボネートプレポリマーの目標が4.1%、2600であったので、式1及び式2よりXb1=0.0357、Wb1=0.017を求め、0.017kg/hのジフェニルカーボネートを溶解状態で注入口28aから攪拌槽型第2重合器26aに供給した。一方、攪拌槽型第2重合器26bで製造されるポリカーボネートプレポリマーの目標は3.8%、2600であったので、式1及び式2より、Xb1=0.0888、Wb1=0.046を求め、0.046kg/hのジフェニルカーボネートを溶解状態で注入口28bから攪拌槽型第2重合器26bに供給した。その後、攪拌槽型第2重合器26a、26bと共に、30分間隔で水酸基末端比率及び分子量を測定し、同様に式1、式2、式3、式4、式6及び式7に基づき算出されたジフェニルカーボネートもしくはビスフェノールA量を供給し続けて水酸基末端比率を連続的に制御した。

【0061】機型二軸攪拌型重合器35a、35bでは、反応温度265°C、反応圧力0.6mmHgの条件であり、溶融ポリマーの液容量が10リットルに達したら、液容量10リットルを一定に保つようにワイヤ付多孔板型重合器42a、42bにそれぞれ数平均分子量6100、6000の溶融ポリマーを供給した。ワイヤ付多孔板型重合器42aは、反応温度265°Cに保持されており、オンライン粘度計54aの測定値に基づき、数平均分子量10600を得るよう反応圧力、4.5kg/hの範囲で制御した。重合器下部の溶融ポリマーの液容量が2リットルに達したら、液容量20リットルを保つように、移送配管7aを経て抜き出し口71aよりポリカーボネートを抜き出した。得られ

21.

たポリカーボネートの数平均分子量は10600、水酸基末端比率は50モル%であった。一方、ワイヤ付多孔板型重合器42bは、反応温度272°Cに保持されており、オンライン粘度計54bの測定値に基づき、目標数平均分子量12600を得るよう反応圧力0、2±0、2mmHgの範囲で制御した。重合器下部の溶融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを保つように、移送配管50bを経て抜き出し口51bよりポリカーボネートを抜き出した。得られたポリカーボネートの数平均分子量は12600、水酸基末端比率は17モル%であった。

【0062】連続運転は開始から800時間行った。この間、3時間ごとに測定した2種類のポリカーボネートの分子量と水酸基末端比率の変動は、それぞれ数平均分子量10600±300／水酸基末端比率30±1モル%、数平均分子量12600±400／水酸基末端比率17±1モル%の範囲にあり、分子量と水酸基末端比率が異なる2種類のポリカーボネートを切り替えロス及び品質変動もなく安定的に連続製造することができた。得られたポリカーボネートの色調も良好であった。

【0063】

【比較例1】図2に示すようなプロセスで、分子量と水酸基末端比率の異なる2種類のポリカーボネートを製造条件を切り替えることで製造した。最初に数平均分子量10600／水酸基末端比率30モル%のポリカーボネートを製造した後、原料の初期仕込みモル比及び最終反応器の温度を変更して数平均分子量12600／水酸基末端比率17モル%のポリカーボネートを製造した。但し、用いた装置は図1と同様であり、26a以降の系列のみを使用した。

【0064】原料溶解混合槽3a、3bは、反応温度180°C、反応圧力常圧、シール装置（酸素濃度0、5ppm）ガス流量1リットル／hrの条件である。原料溶解混合槽3aに、50mg/mlで實性塗素置換を施したビスフェノールA粉体とジフェニルカーボネート粉体（対ビスフェノールAモル比1、10）を80kgと、水酸化ナトリウム7mgを仕込み2、5時間溶解混合し、溶融混合物を全量、移送配管7aから移送貯槽10に移送した。溶融混合物はエスケル交換反応が進行しており、ビスフェノールAの反応率は70%であった。同様に原料溶解混合槽3bで同様に原料を溶解混合し、貯槽10の溶融ポリマーがなくなる前に貯槽10に移送した。原料溶解混合槽3a、3bは交互に溶解混合及び移送を繰り返した。貯槽10は、常圧、180°Cに保たれている。貯槽10に移送された溶融ポリマーは、10kg／hrで連続攪拌槽型第1重合器17に供給した。

【0065】攪拌槽型第1重合器17は、反応温度235°C、反応圧力10.5mmHgの条件であり、溶融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように攪拌槽型第2重合器26aに

22.

数平均分子量850の溶融ポリマーを等量連続的に供給した。攪拌槽型第2重合器26aは、反応温度252°C、反応圧力6mmHgの条件であり、溶融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように攪拌槽型第2重合器35aに溶融ポリマーを連続に供給した。攪拌槽型第2重合器の出口付近のサンプリング口52a及び自動粘度計53aでもニタリングしたプレポリマーの水酸基末端比率は40%、数平均分子量は2650であった。

【0066】攪拌槽型第2重合器35aでは、反応温度265°C、反応圧力0、6mmHgの条件であり、溶融ポリマーの液容量が10リットルに達したら、液容量10リットルを一定に保つようにワイヤ付多孔板型重合器42aに数平均分子量6800の溶融ポリマーを供給した。ワイヤ付多孔板型重合器42aは、反応温度265°Cに保持されており、オンライン粘度計54aの測定値に基づき、目標数平均分子量10600を得るよう反応圧力0、4±0、3mmHgの範囲で制御した。重合器下部の溶融ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを保つように、移送配管50aを経て抜き出し口51aよりポリカーボネートを抜き出した。得られたポリカーボネートの数平均分子量は9800、水酸基末端比率は23モル%であった。目標とするポリカーボネートと比べて水酸基末端比率が低いので、原料仕込みモル比1、10を1、0.8に変更して連続運転を継続した。その後、試行錯誤で2度原料仕込みモル比を変更した後、最終的に原料仕込み1、0.9とすることで、数平均分子量10600、水酸基末端比率30%のポリカーボネートを得た。この間、目標と異なる約100kgのポリカーボネートを製造して損失を被った。また、同条件で連続運転を継続し、3時間ごとに数平均分子量と水酸基末端比率を測定したが、数平均分子量10600±300／水酸基末端比率30±1%の範囲にあるポリカーボネートの収率は75%であった。

【0067】次に、数平均分子量12600／水酸基末端比率17モル%のポリカーボネートを得るために、仕込みモル比を1、0.8、ワイヤ付多孔板型重合器42aの温度を272°C、圧力を0、2±0、2mmHgに変更して製造を続けた。その後仕込みモル比を3回変更して、目標のポリカーボネートを得たが、この約260kgのポリカーボネートの切り替えのためにロスした。その後、800時間の連続運転を実施し3時間ごとに数平均分子量と水酸基末端比率を測定したが、数平均分子量12600±400／水酸基末端比率17±1モル%の範囲にあるポリカーボネートは73%であった。

【0068】

【実施例2】図3に示すようなプロセスで、分子量の異なる2種類のポリカーボネート（数平均分子量8500／水酸基末端比率22モル%と数平均分子量13000／水酸基末端比率22モル%）を同時に連続製造した。

但し、用いた装置3a、3b、10、17、26a、42a、42bは図1と同様であり、更に42aと同型のワイヤ付多孔板型座合器5a、スタティックミキサー67を使用した。

【0069】原料溶解混合槽3a、3bは、反応温度18.2℃、反応圧力常圧、シール密着（酸素濃度0.5 ppm）ガス密閉1リットル/hの条件である。原料溶解混合槽3aに、50mLまで真空密着換を5回したビスフェノールA粉体とジフェニルカーボネート粉体（対ビスフェノールAモル比1.08）を80kgと、水酸化ナトリウム12mgを仕込み2.5時間溶解混合し、溶解混合物を全量、移送配管7aから移送貯槽10に移送した。溶解混合物はエスチル交換反応が進行しており、ビスフェノールAの反応率は78%であった。同様に原料溶解混合槽3bで同様に原料を溶解混合し、貯槽10の溶解ポリマーがなくなる前に貯槽10に移送した。原料溶解混合槽3a、3bは交互に溶解混合及び移送を繰り返した。貯槽10は、常圧、18.2℃に保たれている。貯槽10に移送された溶解ポリマーは、20kg/hで連続に纏拌槽型第1重合器17に供給した。

【0070】纏拌槽型第1重合器17は、反応温度23.5℃、反応圧力10.5mmHgの条件であり、溶解ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように纏拌槽型第2重合器26aに数平均分子量360の溶解ポリマーを等量連続的に供給した。纏拌槽型第2重合器26aは、反応温度25.4℃、反応圧力3mmHgの条件であり、溶解ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つようにワイヤ付多孔板型重合器56に数平均分子量が2330の溶解ポリマーを連続に供給した。ワイヤ付多孔板型重合器56では、反応温度26.0℃、反応圧力0.8mmHgの条件であり、重合器下部の溶解ポリマーの液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを保つように26.0℃に保たれたスタティックミキサー67に供給した。サンプリング口68から分取したポリカーボネートプレポリマー及びインライン粘度計から溶解ポリマーの数平均分子量は5500、水酸基末端比率が4.1モル%であった。目標の分子量と水酸基末端比率を有するポリカーボネートを得るためにサンプリング口68での分析値が数平均分子量5500、水酸基末端比率が3.8モル%であることが必要であるので、式3及び式4を用いて求められた $X_0 = 0.0805$ 、 $w_0 = 1 = 0.030$ から、 $0.030\text{kg}/\text{hr}$ のビスフェノールAを供給口56よりスタティックミキサー67に供給した。その後、30分間隔で水酸基末端比率及び分子量を測定し、同様に式1、式2、式3、式4、式5及び式7に基づき算出されたジフェニルカーボネートもしくはビスフェノールA量を供給し続けて水酸基末端比率を連続的に測定した。

【0.07.1】本質チャックをサマーから搬出される瞬間

ポリマーは、ワイヤ付多孔板型重合器42a、42bに等量供給された。ワイヤ付多孔板型重合器42aは、反応温度27.6°Cに保持されており、オンライン粘度計54aの測定値に基づき、数平均分子量13000のポリカーボネートを得るよう圧力を0、3±0.3mmHgの範囲で制御した。重合器下部の溶融ポリマーの液容量が2.0リットルに達したら、液容量2.0リットルを保つように、移送配管50aを経て抜き出し口51aよりポリカーボネートを抜き出した。得られたポリカーボネートの数平均分子量は13000、水酸基末端比率は2.5モル%であった。ワイヤ付多孔板型重合器42bは、反応温度26.0°Cに保持されており、オンライン粘度計54bの測定値に基づき、数平均分子量8500のポリカーボネートを得るよう圧力を0、6±0.3mmHgの範囲で制御した。重合器下部の溶融ポリマーの液容量が2.0リットルに達したら、液容量2.0リットルを保つように、移送配管50bを経て抜き出し口51bよりポリカーボネートを抜き出した。得られたポリカーボネートの数平均分子量は8500、水酸基末端比率は3.2モル%であった。

〔0.072〕連続運転は開始から800時間行った。この間、3時間ごとに測定した2種類のポリカーボネットの分子量と水酸基末端比率の変動は、それぞれ数平均分子量 13000 ± 400 /水酸基末端比率 2.5 ± 1 モル%、数平均分子量 8500 ± 300 /水酸基末端比率 3.2 ± 1 モル%の範囲にあり、分子量と水酸基末端比率が異なる2種類のポリカーボネットを切り替えつつ及び品質変動もなく安定的に連続製造することができた。得られたポリカーボネットの色調も良好であった。

100730

【発明の効果】本発明の方法では、実施例で詳細に示したように、得られるポリカーボネートの分子量変動が少なく安定的にポリカーボネートを製造でき、更に分子量や水酸基末端比率の異なる複数のポリカーボネートを製造する際の切り替えロスを減少して且つ一定品質の複数のポリカーボネートを安定的に同時に連続製造できる。

〔図面の簡単な説明〕

【図1】分子量と水酸基末端比率の異なる2種類のポリカーボネートの同時連続製造装置の圖である。

【図2】図1と同様で、2.6.4以降の系列のみを使用した結果の図である。

【図3】図1と同様で、更に4名と同様の検査器6名と3名が一組である組成した検査の順である。

〔文部省圖書〕

186 一 五 經緯目

卷之三

卷之三

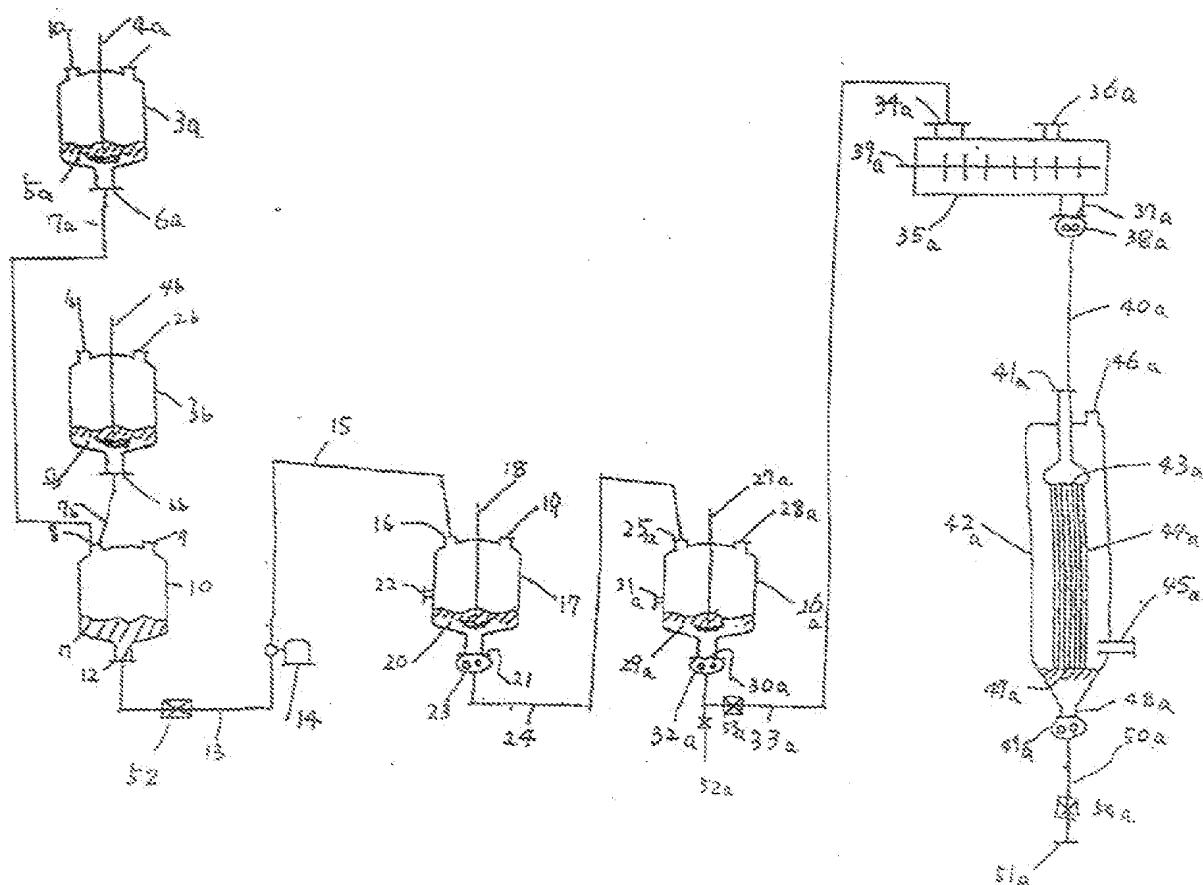
20. 雜錄。乞食。47頁。等

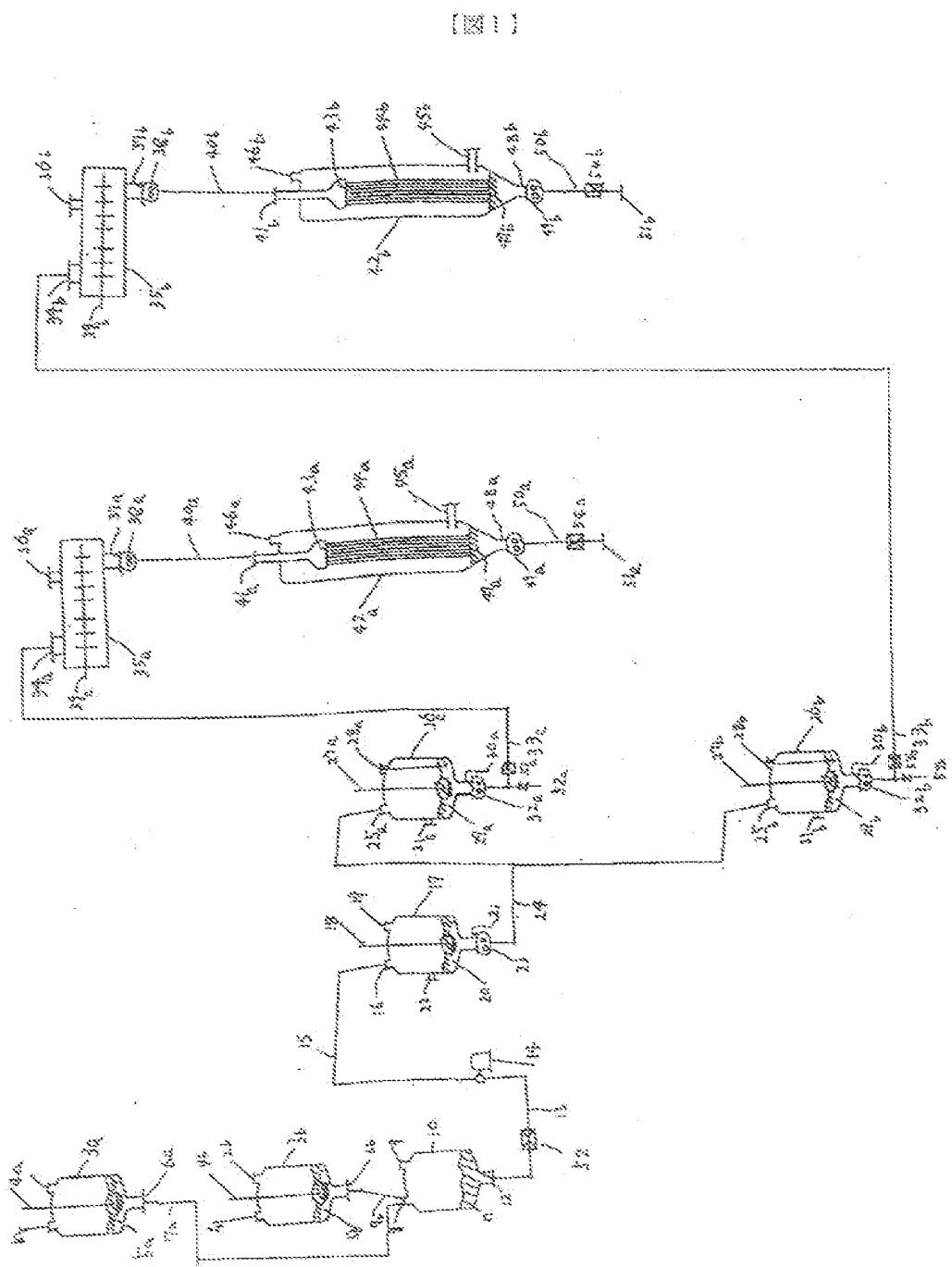
25.

7 b, 57 溶融ポリマー
 6 a, 6 b, 12, 21, 30 a, 30 b, 37 a, 3
 7 b, 48 a, 48 b, 64 52 a, 52 b, 68 排
 気口
 7 a, 7 b, 13, 15, 24, 33 a, 33 b, 40
 a, 40 b, 50 a, 50 b, 65, 70 移送配管
 8, 16, 25 a, 25 b, 28 a, 28 b, 34 a,
 34 b, 41 a, 41 b, 55, 66 供給口
 10 貯槽
 14, 23, 32 a, 32 b, 38 a, 38 b, 49
 a, 49 b, 58 移送ポンプ

26
 * 17 搅拌槽型第1重合器
 22, 31 a, 31 b, 45 a, 45 b, 63 ガス供
 給口
 26 a, 26 b 搅拌槽型第2重合器
 35 a, 35 b 機型二軸攪拌型重合器
 42 a, 42 b, 56 ワイヤ付多孔板型重合器
 43 a, 43 b, 61 多孔板
 44 a, 44 b, 62 ワイヤ
 51 a, 51 b 製品排出口
 10 53 a, 53 b, 54 a, 54 b インライン粘度計
 * 67 スタティックミキサー

【図2】





10030

